

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 9 月 1 日 (01.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/080460 A1

- (51) 国際特許分類: C08F 285/00, C08L 101/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/002290
- (22) 国際出願日: 2005 年 2 月 16 日 (16.02.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-048786 2004 年 2 月 24 日 (24.02.2004) JP
特願2004-048785 2004 年 2 月 24 日 (24.02.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2-4 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 橋本 友道 (HASHIMOTO, Tomomichi) [JP/JP]; 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西 5-2-2 3 Osaka (JP). 刀棚 宏司 (TONE, Hiroshi) [JP/JP]; 〒6550872 兵庫県神戸市垂水区塩屋町 6-3 1-1 7 Hyogo (JP).
- (74) 共通の代表者: 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION); 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2-4 Osaka (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: GRAFT COPOLYMER, FLAME RETARDANT COMPOSED OF SUCH COPOLYMER AND RESIN COMPOSITION CONTAINING SUCH FLAME RETARDANT

(54) 発明の名称: グラフト共重合体、該共重合体からなる難燃剤及び該難燃剤を配合した樹脂組成物

(57) Abstract: Disclosed is a copolymer with excellent flame retardance/impact resistance improving effects wherein the residual amount of volatile siloxane is reduced. Also disclosed are a flame retardant composed of such a copolymer and a resin composition containing such a flame retardant. Specifically disclosed is a polyorganosiloxane-containing copolymer which is obtained by polymerizing 0-10 parts by weight of a vinyl monomer (D), which is composed of 100-50 weight% of a multifunctional monomer (B) having two or more polymerizable unsaturated bonds and 0-50 weight% of another copolymerizable monomer (C), in the presence of 30-95 parts by weight of a polyorganosiloxane (A) in a latex form which is obtained by emulsion-polymerizing a straight or branched chain siloxane having an end group selected from a hydroxyl group, amino group and hydrolyzable group, and further polymerizing 5-70 parts by weight of a vinyl monomer (E) (with (A), (D) and (E) being 100 parts by weight in total).

(57) 要約: 揮発性シロキサン の残存量を低減し、難燃性・耐衝撃性改良効果に優れた共重合体の提供及び該共重合体からなる難燃剤、該難燃剤を配合した樹脂組成物を提供する。水酸基、アミノ基、加水分解性基から選択される末端基を有する直鎖状又は分岐鎖状シロキサンを乳化重合して得られるラテックス状態のポリオルガノシロキサン (A) 30~95 重量部の存在下に、重合性不飽和結合を 2 つ以上含む多官能性単量体 (B) 100~50 重量%、その他共重合可能な単量体 (C) 0~50 重量% からなるビニル系単量体 (D) 0~10 重量部を重合し、更にビニル系単量体 (E) 5~70 重量部 ((A), (D), (E) 合わせて 100 重量部) を重合したポリオルガノシロキサン含有共重合体により達成できる。

WO 2005/080460 A1

明 細 書

グラフト共重合体、該共重合体からなる難燃剤及び該難燃剤を配合した樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体、該共重合体からなる難燃剤および該難燃剤を熱可塑性樹脂に配合した難燃性と耐衝撃性に優れた樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] ポリカーボネート系樹脂は、優れた耐衝撃性、耐熱性、電気的特性などにより、電気・電子部品、OA機器、家庭用品あるいは建築材料として広く用いられている。ポリカーボネート系樹脂は、ポリスチレン系樹脂などに比べると高い難燃性を有しているが、電気・電子部品、OA機器などの高い難燃性を要求される分野では、各種難燃剤の添加により、その改善が図られている。非ハロゲン・非リン系難燃剤としては、ポリオルガノシロキサン系化合物(シリコーンともいう)の利用が提案されている。従来、ポリオルガノシロキサン系化合物を利用して難燃性樹脂組成物を得る方法としては、モノオルガノポリシロキサンからなるシリコーン樹脂を非シリコーンポリマーに混練することで難燃性樹脂を得る方法等が知られている(例えば特許文献1参照)。しかしながら、シリコーン樹脂は、難燃性の付与の効果が認められるが不十分で、それを補うため量を増やすと樹脂組成物の耐衝撃性を悪化させ、難燃性と耐衝撃性の双方に優れた難燃性樹脂組成物をうることが困難という課題がある。

[0003] ポリオルガノシロキサン系化合物を利用して耐衝撃性をもつ難燃性樹脂組成物を得る方法としては、 $0.2\mu\text{m}$ 以下のポリオルガノシロキサン粒子にビニル系単量体をグラフト重合したポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体とポリテトラフルオロエチレンをそれぞれ特定量用いて熱可塑性樹脂に配合することで難燃性樹脂組成物が得られること等が知られている(例えば特許文献2参照)。

[0004] 一方で、水酸基、アミノ基、加水分解性基から選択される末端基を有する直鎖状または分岐鎖状シロキサンを乳化重合することにより、揮発性シロキサンの少ないポリ

オルガノシロキサン粒子を含むラテックスを得られることが知られている(例えば特許文献3参照)。しかしこのラテックスを用いて得たポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体は、特許文献2の製法より得られたポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体と比較して最終成型体で得られる難燃性は低く、外観性も悪化する傾向にあった。

- [0005] このように現行の技術だけでは、揮発性シロキサンの低減と難燃性を両立することは難しい状況にあった。

特許文献1:特開昭54-36365号公報

特許文献2:特開2002-348453号公報

特許文献3:特開2001-288269号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明の目的は、製造時に原料損失や生産性低下の原因となる揮発性シロキサンの残存量を低減し、かつ難燃性・耐衝撃性改良効果に優れたポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体の提供および該グラフト共重合体からなる難燃剤、該難燃剤を配合した難燃性・外観性・耐衝撃性に優れた樹脂組成物を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明者らは、上記課題について鋭意検討を重ねた結果、水酸基、アミノ基、加水分解性基から選択される末端基を有する直鎖状または分岐鎖状シロキサンを乳化重合することにより得られるラテックス状態のポリオルガノシロキサンにビニル単量体をグラフト重合したポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体が、揮発性シロキサンを減少させ、かつ該ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体が難燃剤として有用で、該難燃剤を配合した熱可塑性樹脂組成物が優れた難燃性・耐衝撃性示すことを見出し、本発明を完成するに至った。

- [0008] すなわち、本発明は、水酸基、アミノ基、加水分解性基から選択される末端基を有する直鎖状または分岐鎖状シロキサンを乳化重合することにより得られるラテックス状態のポリオルガノシロキサン(A) 30〜95重量部の存在下に、重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性単量体(B) 100〜50重量%、および、その他の共重合可能な

単量体(C)0〜50重量%からなるビニル系単量体(D)0〜10重量部を重合し、さらにビニル系単量体(E)5〜70重量部((A)、(D)、(E)合わせて100重量部)を重合してえられるポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体に関する。

[0009] 好ましい実施態様としては、ビニル系単量体(D)が0.1〜10重量部であるポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体に関する。

[0010] 好ましい実施態様としては、(D)および／または(E)の重合時に、水に対する溶解性が0.5g/100g(20℃)以上であるラジカル開始剤(F)を用いることを特徴とするポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体に関する。

[0011] 好ましい実施態様としては、ビニル系単量体(E)が、芳香族ビニル系単量体、シアニ化ビニル系単量体、(メタ)アクリル酸エステル系単量体、および、カルボキシ基含有ビニル系単量体よりなる群から選ばれた少なくとも1種の単量体であるポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体に関する。

[0012] さらに本発明は、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体からなる難燃剤に関する。

[0013] さらに本発明は、熱可塑性樹脂100重量部に対して上記難燃剤0.1〜20重量部を配合してなる樹脂組成物に関する。

発明の効果

[0014] 本発明により、製造時に原料損失や生産性低下の原因となる揮発性シロキサンの残存量を低減し、かつ難燃性・外観性・耐衝撃性改良効果に優れた熱可塑性樹脂組成物を与える難燃剤を得ることができ、また該難燃剤を熱可塑性樹脂に配合することにより難燃性・外観性・耐衝撃性に優れた難燃性樹脂組成物をうることができる。

発明を実施するための最良の形態

[0015] 本発明のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体は、水酸基、アミノ基、加水分解性基から選択される末端基を有する直鎖状または分岐鎖状シロキサンを乳化重合することにより得られるラテックス状ポリオルガノシロキサン(A)30〜95重量部の存在下に、重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性単量体(B)100〜50重量%、および、その他の共重合可能な単量体(C)0〜50重量%からなるビニル系単量体(D)0〜10重量部を重合し、さらにビニル系単量体(E)5〜70重量部((A)、(D)、(E)

）合わせて100重量部）を重合してえられるポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体であって、難燃剤として有用であり、これを配合して優れた難燃性・耐衝撃性を示す熱可塑性樹脂組成物を得ることができる。

[0016] 本発明に用いるポリオルガノシロキサンは、日本国特開2001-288269号、特開平11-222554号公報などに開示されるごとく、公知の方法で得ることができる。

[0017] 例えば重量平均分子量が10000以下、好ましくは5000以下、さらに好ましくは3000以下の、末端がヒドロキシル基、アミノ基、またはアルコキシル基などの加水分解性基であり、必要に応じてメタクリロイルオキシプロピル基などで部分置換された（変性）ジメチルポリシロキサンを、一般的に知られるグラフト交叉剤とともに用いて、水、界面活性剤などを加え、高压ホモジナイザーなどにより所望の粒子径になるよう機械的に強制乳化し、水中に乳化分散して酸性状態にすることでポリオルガノシロキサンの乳化重合を行なうことができる。

[0018] 本発明に用いるポリオルガノシロキサンの重合ではグラフト交叉剤を使用し、必要によって架橋剤も使用することができる。

[0019] グラフト交叉剤は、一般的に知られるものを用いることが出来るが、好ましくは2官能のビニル系重合性基含有シラン化合物が用いられる。3官能以上のビニル系重合性基含有シラン化合物を用いた場合には、最終形態成型体の耐衝撃性が低下する恐れがある。グラフト交叉剤の具体例としては、例えば、 γ -メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルジエトキシメチルシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等があげられる。このグラフト交叉剤の使用割合は、オルガノシロキサンに対して0.1〜10重量%が好ましく、更に好ましくは0.5〜7重量%、特に好ましくは1〜5重量%である。グラフト交叉剤の使用量が10重量%を超えると最終成形体の難燃性や耐衝撃性が低下し、グラフト交叉剤の使用量が0.1重量%未満だと最終成形体の成形性が低下する恐れがある。

[0020] 本発明に用いるポリオルガノシロキサン(A)の合成の際に、必要なら架橋剤を添加することもできる。この架橋剤としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシランなどの3官能性架橋剤、テトラエトキシシラン、1

, 3ビス[2-(ジメトキシメチルシリル)エチル]ベンゼン、1, 4-ビス[2-(ジメトキシメチルシリル)エチル]ベンゼン、1, 3-ビス[1-(ジメトキシメチルシリル)エチル]ベンゼン、1, 4-ビス[1-(ジメトキシメチルシリル)エチル]ベンゼン、1-[1-(ジメトキシメチルシリル)エチル]-3-[2-(ジメトキシメチルシリル)エチル]ベンゼン、1-[1-(ジメトキシメチルシリル)エチル]-4-[2-(ジメトキシメチルシリル)エチル]ベンゼンなどの4官能性架橋剤を挙げることができる。これら架橋剤は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。この架橋剤の添加量は、ポリオルガノシロキサン(A)に対して10重量%以下が好ましく、更に好ましくは3.0重量%以下を使用する。10重量%を超えると、ポリオルガノシロキサン(A)の柔軟性が損なわれるため、最終成形体の耐衝撃性が低下する恐れがある。

[0021] 前記乳化重合では、酸性状態下で乳化能を失わない乳化剤が用いられる。具体例としては、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルスルホン酸、アルキルスルホン酸ナトリウム、(ジ)アルキルスルホコハク酸ナトリウム、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルスルホン酸ナトリウム、アルキル硫酸ナトリウムなどがあげられる。これらは単独で用いてもよく2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらのなかで、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルスルホン酸、アルキルスルホン酸ナトリウム、(ジ)アルキルスルホコハク酸ナトリウムがエマルジョンの乳化安定性が比較的高いことから好ましい。さらに、アルキルベンゼンスルホン酸およびアルキルスルホン酸はポリオルガノシロキサン形成成分の重合触媒としても作用する。

[0022] 酸性状態は、系に硫酸や塩酸などの無機酸やアルキルベンゼンスルホン酸、アルキルスルホン酸、トリフルオロ酢酸などの有機酸を添加することで調製することができる。pHは生産設備を腐食させないことや適度な重合速度がえられるという点で1〜3に調整することが好ましく、さらに1.0〜2.5に調整することがより好ましい。

[0023] 重合温度は適度な重合速度がえられるという点で0℃以上、更には15℃以上、特に25℃以上が好ましい。また、100℃以下、更には70℃以下、特に50℃以下が好ましい。重合温度が0℃よりも低くなると生産性が低下し、100℃よりも高くなると揮発性シロキサンが増加する傾向にあり好ましくない。

- [0024] 酸性条件下でのポリオルガノシロキサン生成反応は平衡反応であるため、酸性条件下での重合が終了した後は、必要に応じて室温付近で数時間以上熟成してポリオルガノシロキサンを高分子量化した後に、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウムなどのアルカリ水溶液を添加して系のpHが5〜8になるように中和することにより重合を停止させ、シロキサン鎖を安定化させることが好ましい。
- [0025] ラテックス状態のポリオルガノシロキサン(A)の平均粒子径は0.008〜0.6 μm が好ましいが、0.01〜0.4 μm にするとさらに好ましい。平均粒子径が0.008 μm 未満のものを安定的に得ることは難しい場合が多く、0.6 μm を越えると最終成形体の難燃性や耐衝撃性が悪くなる恐れがあり好ましくない。
- [0026] ビニル系単量体(D)は分子内に重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性単量体(B)は100〜50重量%、好ましくは100〜80重量%、およびその他の共重合可能な単量体(C)は0〜50重量%、好ましくは0〜20重量%からなる。多官能性単量体(B)の量が少なすぎる場合、あるいは共重合可能な単量体(C)の量が多すぎる場合、いずれも、最終的にえられるグラフト共重合体の難燃性と耐衝撃性改良効果が低くなる傾向にあり好ましくない。
- [0027] 多官能性単量体(B)の具体例としては、メタクリル酸アリル、シアヌル酸トリアリル、イソシアヌル酸トリアリル、フタル酸ジアリル、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸1,3-ブチレングリコール、ジビニルベンゼンなどがあげられる。これらは単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。これらの中では、経済性および効果の点でとくにメタクリル酸アリルの使用が好ましい。
- [0028] ビニル系単量体(D)を用いる量は0〜10重量部、好ましくは0.1〜10重量部であり、さらに好ましくは0.5〜5重量部であり、10重量部より多い場合は難燃性と耐衝撃性が低くなる傾向にあり好ましくない。
- [0029] ビニル系単量体(D)を用いると、難燃化効果、および外観性向上の面で好ましい。
- [0030] 高分子量の直鎖状シロキサンを原料とした場合は、ビニル系単量体との反応点となるグラフト交叉剤が分子内に均一に取り込まれないことから低分子の環状シロキサンを原料とした場合と比較してポリオルガノシロキサン粒子(A)に被覆するビニル系単量体(E)の量が減少し、その結果熱可塑性樹脂に配合した最終成形体の難燃性が

劣る傾向にあるが、不飽和結合を2つ以上含む多官能性単量体を主成分とするビニル系単量体(D)を用いることで不足した反応点を補い、最終成形体の難燃性、および外観性を向上することができる。

[0031] 共重合可能な単量体(C)の具体例としては、たとえばスチレン、 α -メチルスチレン、パラメチルスチレン、パラブチルスチレンなどの芳香族ビニル系単量体、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル系単量体、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸ヒドロキシエチルなどの(メタ)アクリル酸エステル系単量体、イタコン酸、(メタ)アクリル酸、フマル酸、マレイン酸などのカルボキシル基含有ビニル系単量体などがあげられる。これらは単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。

[0032] 本発明に用いるビニル系単量体(E)は、グラフト共重合体と熱可塑性樹脂との相溶性を確保して熱可塑性樹脂にグラフト共重合体を均一に分散させるために使用される成分である。具体的な単量体としては前記ビニル系単量体(D)中のその他の共重合可能な単量体(C)と同じものが挙げられる。具体例としては、たとえばスチレン、 α -メチルスチレン、パラメチルスチレン、パラブチルスチレンなどの芳香族ビニル系単量体、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル系単量体、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸ヒドロキシエチルなどの(メタ)アクリル酸エステル系単量体、イタコン酸、(メタ)アクリル酸、フマル酸、マレイン酸などのカルボキシル基含有ビニル系単量体などがあげられる。これらは単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。ビニル系単量体(E)の用いる量は、5〜70重量部であるが、5〜45重量部であることが好ましい。その場合、オルガノポリシロキサン(A)は55〜95重量部が好ましい。

- [0033] 本発明に用いるビニル系単量体(D)およびビニル系単量体(E)の重合には、ラジカル重合が好ましく用いられる。また、ビニル系単量体(D)およびビニル系単量体(E)は、いずれも1段階で重合させてもよく2段階以上で重合させてもよい。
- [0034] 前記ビニル系単量体は、ポリオルガノシロキサン粒子の表面だけでなく、粒子内部でも重合されるが、なるべく少量で熱可塑性樹脂との相溶性を確保するためには粒子の表面で重合することが好ましい。しかし、疎水性の高いラジカル開始剤を使用すると、粒子内部でビニル系単量体の重合する割合が増加し、最終的に得られる成型体の難燃性が低下する。そこで前記グラフト交叉剤を使用する場合には、水に対する溶解性が比較的高いラジカル開始剤を選択的に使用することで、粒子内部で重合するビニル系単量体の量を減らし、粒子表面で重合する割合を高め、難燃性を向上させることができる。
- [0035] ラジカル開始剤(F)の具体例としては、クメンハイドロパーオキシド、*t*-ブチルハイドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシラウレイト、ラウロイルパーオキシド、コハク酸パーオキシド、シクロヘキサンノンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシド、パラメンタンハイドロパーオキシドなどの有機過酸化物、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの無機過酸化物、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリルなどのアゾ化合物などがあげられる。このうち、反応性の高さから有機過酸化物または無機過酸化物等の過酸化物化合物が好ましい。中でもパラメンタンハイドロパーオキシドやクメンハイドロパーオキシドと同等、あるいはそれ以上の高い水溶性を有するものが更に好ましい。
- [0036] ラジカル開始剤(F)には、水に対する溶解性が0.5g/100g(20℃)以上、好ましくは、1〜16g/100g(20℃)を使用するのが好ましい。この様な開始剤を用いることにより得られた共重合体を熱可塑性樹脂に配合した場合最終的に得られる成型体の難燃性が向上する傾向がある。
- [0037] 水に対する溶解性が0.5g/100g(20℃)以上であるラジカル開始剤(F)の具体例としては、例えばパラメンタンハイドロパーオキシド、*t*-ブチルハイドロパーオキ

サイド、過硫酸カリウム、クメンハイドロパーオキシド、*t*-ヘキシルハイドロパーオキシドなどがあげられる。これらは単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。

[0038] ラジカル開始剤の使用量は、当業者において知られる範囲で用いられる。

[0039] この重合を硫酸第一鉄-ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダーエチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na塩、硫酸第一鉄-グルコース-ピロリン酸ナトリウム、硫酸第一鉄-ピロリン酸ナトリウム-リン酸ナトリウムなどのレドックス系で行うと低い重合温度でも重合が完了するので好ましい。

[0040] 乳化重合によって得られたグラフト共重合体ラテックスからポリマーを分離する方法としては、たとえばラテックスに塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウムなどの金属塩を添加することによりラテックスを凝固、分離、水洗、脱水し、乾燥する方法などがあげられる。また、スプレー乾燥法も使用できる。

[0041] このようにして得られるグラフト共重合体は、難燃剤として有用であり、各種の熱可塑性樹脂に配合され、難燃性・耐衝撃性に優れた難燃性樹脂組成物を得ることができる。

[0042] 前記熱可塑性樹脂としては、ポリカーボネートを50重量%以上含んだポリカーボネート系樹脂が良好な難燃性が得られるという点で好ましい。ポリカーボネート系樹脂の好ましい具体例としては、ポリカーボネート、ポリカーボネート/ポリエチレンテレフタレート混合樹脂およびポリカーボネート/ポリブチレンテレフタレート混合樹脂などのポリカーボネート/ポリエステル混合樹脂、ポリカーボネート/アクリロニトリル-スチレン共重合体混合樹脂、ポリカーボネート/ブタジエン-スチレン共重合体(HIPS樹脂)混合樹脂、ポリカーボネート/アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体(ABS樹脂)混合樹脂、ポリカーボネート/アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体(α-メチルスチレン共重合体混合樹脂、ポリカーボネート/スチレン-ブタジエン-スチレン共重合体(AN樹脂)混合樹脂、ポリカーボネート/アクリロニトリル-N-フェニルマレイミド共重合体混合樹脂、ポリカーボネート/アクリロニトリル-アクリルゴム-スチレン共重合体(AAS樹脂)混合樹脂などを用いることができる。

[0043] 熱可塑性樹脂に対する前記ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体の添加量としては、難燃性の点から熱可塑性樹脂100重量部に対して、該グラフト共重合体0

． 1ー20重量部を配合することが好ましく、0. 1ー10重量部がさらに好ましい。0. 1重量部より少ないと最終成形体の難燃性が向上しがたく、また、20重量部を越えると成形体の成形性(特に流動性)が大きく低下する恐れがあり好ましくない。

[0044] ラテックスから凝固・熱処理・脱水・乾燥されたポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体からなる難燃剤粉体と熱可塑性樹脂との混合は、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダーなどで混合したのち、ロール、押出機、ニーダーなどで熔融混練することにより行うことができる。

[0045] このとき、通常使用される配合剤、すなわち酸化防止剤、滴下防止剤、高分子加工助剤、難燃剤、耐衝撃性改良剤、可塑剤、滑剤、紫外線吸収剤、顔料、ガラス繊維、充填剤、高分子滑剤などを配合することができる。

[0046] 難燃性樹脂組成物の成形法としては、通常の熱可塑性樹脂組成物の成形に用いられる成形法、すなわち、射出成形法、押出成形法、ブロー成形法、カレンダー成形法などを適用することができる。

[0047] 得られた成形品は耐衝撃性と難燃性に優れたものとなる。

実施例

[0048] 本発明を実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定されない。なお、以下の実施例および比較例における測定および試験はつぎのように行った。

[重合転化率]

ラテックスを120℃の熱風乾燥器で1時間乾燥して固形成分量を求めて、 $100 \times \text{固形成分量} / \text{仕込み単量体量}(\%)$ で算出した。

[体積平均粒子径]

シードポリマー、ポリオルガノシロキサン粒子およびグラフト共重合体の体積平均粒子径をラテックスの状態で測定した。測定装置として、リード&ノースラップインスツルメント(LEED&NORTHROP INSTRUMENTS)社製のMICROTRAC UPAを用いて、光散乱法により体積平均粒子径(μm)を測定した。

[揮発性シロキサン含有率]

ガスクロマトグラフ(GC)解析により求めた。ラテックス、樹脂スラリー、もしくは粉体

にメチルエチルケトンを添加して抽出を行い、内部標準としてオクタメチルトリシロキサンを添加した。カラム:Silicone DC-550, 20wt%クロモソルブ WNAW #60-80を充填した3mm ϕ \times 3mを使用し、ガスクロマトグラフGC-14B((株)島津製作所製)で実施した。オクタメチルテトラシクロシロキサン(D4)、デカメチルシクロペンタシロキサン(D5)、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン(D6)量を分析して求め、樹脂固形分に対するそれら総量の割合を揮発性シロキサン含有率とした。

[耐衝撃性]

ASTM D-256に準じて、ノッチつき1/8インチバーを用いて0°Cでのアイゾット試験により評価した。

[難燃性]

UL94 V試験により評価した。

[外観性]

成形体のゲート部分に発生する表面荒れ部分の大きさで判定を行った。

[0049] ○:表面荒れ面積1cm²未満

×:表面荒れ面積1cm²以上

(製造例1)

純水200重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(SDBS)1重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸(DBSA)1重量部、ケイ素原子数10以下の環状低分子量シロキサン含有量が0.7重量%である末端ヒドロキシオルガノポリシロキサン(DHPDMS 信越化学工業株式会社製 商品名:PRX413)100重量部、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン(DSMA)5重量部、からなる混合液をホモミキサーにより10000rpmで5分間攪拌後、高圧ホモジナイザーに500barの圧力下で3回通過させてシロキサンエマルジョンを調製した。このシロキサンエマルジョンを速やかに還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた5口フラスコに一括して仕込んだ。系を攪拌しながら、30°Cで6時間反応させた。その後、23°Cに冷却して20時間放置後、系のpHを水酸化ナトリウムで6.8に戻して重合を終了し、ポリオルガノシロキサン粒子(SR-1)を含むラテックスをえた。得られたポリオルガノシロキサンラテックスの重合率は96重合%、揮発性シロキサン含有率は4.4%であり、体積平均

粒子径は0.28 μm であった。

[0050] (製造例2)

グラフト交叉剤を、メルカプトプロピルジメチルシラン(MPrDMS)に変更する以外は、製造例1と同様に合成を行い、ポリオルガノシロキサンラテックス粒子(SR-2)を含むラテックスを得た。得られたポリオルガノシロキサンラテックスの重合率は96重合%、揮発性シロキサン含有率は4.1%であり、体積平均粒子径は0.28 μm であった。

[0051] (製造例3)

純水300重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ(SDBS)0.5重量部(固形分)、オクタメチルシクロテトラシロキサン(D4)100重量部、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメチルシラン(DSMA)5重量部の成分からなる混合物をホモミキサーで7000rpmで5分間攪拌してエマルジョンを調製した。このシロキサンエマルジョンを速やかに還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた5口フラスコに一括して仕込んだ。

[0052] つぎに10%ドデシルベンゼンスルホン酸水溶液1重量部(固形分)を添加し、攪拌しながら窒素気流下で80℃まで昇温した。80℃で15時間攪拌を続けた後25℃に冷却して30時間放置した。その後、水酸化ナトリウムでpHを6.5にして重合を終了し、ポリオルガノシロキサンラテックス(SR-3)を得た。得られたポリオルガノシロキサンラテックスの重合率は85重合%、揮発性シロキサン含有率は15%であり、体積平均粒子径は0.20 μm であった。

[0053] (製造例4)

グラフト交叉剤を、メルカプトプロピルジメチルシラン(MPrDMS)に変更する以外は、製造例3と同様に合成を行い、ポリオルガノシロキサンラテックス粒子(SR-4)を含むラテックスを得た。得られたポリオルガノシロキサンラテックスの重合率は86重合%、揮発性シロキサン含有率は14%であり、体積平均粒子径は0.18 μm であった。

[0054] (実施例1〜12、比較例1〜6)

攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口および温度計を備えた5口フラ

スコに、製造例1〜4で得たポリオルガノシロキサン粒子を70あるいは80重量部(固形分)をラテックス状態で仕込み、攪拌しながら窒素気流下で60℃まで昇温した。60℃到達後、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート(SFS)0.13重量部、エチレンジアミン4酢酸2ナトリウム(EDTA)0.004重量部、硫酸第一鉄0.001重量部を添加したのち、メタクリル酸アリル(ALMA)と表1に示したラジカル開始剤RY-0〜4を表2に示す重量部を混合したのち一括で追加し、60℃で1時間攪拌を続けた。そののち、メタクリル酸メチル(MMA)30あるいは20重量部と表1に示したラジカル開始剤RY-0〜4を表2に示す重量部混合したのち滴下追加し、追加終了後攪拌を続けてグラフト共重合体ラテックスを得た。得られたグラフト共重合体ラテックスの重合率、揮発性シロキサン含有率と体積平均粒子径を表2に示す。つづいて、ラテックスを純水で希釈し、固形分濃度を15%にしたのち、2.5%塩化カルシウム水溶液4重量部(固形分)を添加して、凝固スラリーを得た。凝固スラリーを95℃まで加熱したのち、50℃まで冷却して脱水後、乾燥させてポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体の粉体(SG-1〜11)を得た。

[0055] なお、比較例1〜6で示すグラフト共重合体ラテックスは、水酸基、アミノ基、加水分解性基から選択される末端基をする直鎖状または分岐鎖状シロキサンを用いたものではなく環状のシロキサンを用いたものであるが、得られるグラフト共重合体ラテックスの揮発性シロキサン含有率は大きいことがわかる。

[0056] (実施例13〜24、比較例7〜9)

ポリカーボネート樹脂(帝人化成株式会社製、商品名:パンライトL1225WX)および滴下防止剤はポリテトラフルオロエチレン(ダイキン工業株式会社製、商品名:ポリフロンFA-500)および表-2で得たポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体の粉体を用いて表3に示す組成で配合した。

[0057] 得られた配合物を2軸押出機(日本製鋼株式会社製 TEX44SS)で270℃にて熔融混練し、ペレットを製造した。得られたペレットをシリンダー温度280℃に設定した株式会社ファナック(FANUC)製のFAS100B射出成形機で1/20インチの難燃性評価用試験片および1/8インチの耐衝撃性評価用試験片を作成した。得られた試験片を用いて前記評価方法に従って評価した。成型体の難燃性・耐衝撃性の結

果を表3に示す。

[0058] [表1]

	ラジカル 開始剤No.	20℃の水に対する 溶解性(g/100g水)	分子量
パラメンタンハイドロキサイト	RY-0	1.6	172
tert-ブチルハイドロキサイト	RY-1	15.7	90
クメンハイドロキサイト	RY-2	1.6	152
tert-ブチルハオキシソプロピルモノカルボネート	RY-3	0.02	176
tert-ヘキシルハオキシソプロピルモノカルボネート	RY-4	0.01	204

[0059] [表2]

		実施例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
ポリアリル シロキサン粒子 (A) (部)	SR-1	80	80	80	—	—	—	70	70	70
	SR-2	—	—	—	80	80	80	—	—	—
	SR-3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	SR-4	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ビニル系 単量体 (D) (部)	ALMA	1.5	1.5	1.5	4.5	4.5	4.5	1	1.5	2
ラジカル開始剤 (部)	RY-0	—	—	—	—	—	—	0.038	0.057	0.076
	RY-1	0.03	0.015	—	0.09	0.045	—	—	—	—
	RY-2	—	0.025	0.05	—	0.075	0.15	—	—	—
	RY-3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	RY-4	—	—	—	—	—	—	—	—	—
重合率(%)		99	99	99	99	99	99	99	99	99
ビニル系 単量体 (E) (部)	MMA	20	20	20	20	20	20	30	30	30
ラジカル開始剤 (部)	RY-0	—	—	—	—	—	—	0.0229	0.0229	0.0229
	RY-1	0.039	0.02	—	0.039	0.02	—	—	—	—
	RY-2	—	0.033	0.066	—	0.033	0.066	—	—	—
	RY-3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	RY-4	—	—	—	—	—	—	—	—	—
追加時間+追加後攪拌時間		1 + 1						1. 5 + 3		
重合率(%)		99	99	99	99	99	99	99	99	99
揮発性シロキサン含有量		2.5%	2.5%	2.5%	3.0%	3.0%	3.0%	3.0%	3.0%	3.0%
粒子径 (μm)		0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28
ゲラフト共重合体No.		SG-1	SG-2	SG-3	SG-4	SG-5	SG-6	SG-1-1	SG-1-2	SG-1-3
		実施例			比較例					
		10	11	12	1	2	3	4	5	6
ポリアリル シロキサン粒子 (A) (部)	SR-1	80	80	—	—	—	—	—	—	—
	SR-2	—	—	80	—	—	—	—	—	—
	SR-3	—	—	—	80	80	—	—	—	—
	SR-4	—	—	—	—	—	80	80	70	70
ビニル系 単量体 (D) (部)	ALMA	1.5	1.5	4.5	1.5	1.5	4.5	4.5	1.5	3
ラジカル開始剤 (部)	RY-0	—	—	—	—	—	—	—	0.057	0.114
	RY-1	—	—	—	0.03	—	0.03	—	—	—
	RY-2	—	—	—	—	0.05	—	0.05	—	—
	RY-3	0.057	—	0.171	—	—	—	—	—	—
	RY-4	—	0.066	—	—	—	—	—	—	—
重合率(%)		99	99	99	99	99	99	99	99	99
ビニル系 単量体 (E) (部)	MMA	20	20	20	20	20	20	20	30	30
ラジカル開始剤 (部)	RY-0	—	—	—	—	—	—	—	0.0229	0.0229
	RY-1	—	—	—	0.039	—	0.039	—	—	—
	RY-2	—	—	—	—	0.066	—	0.066	—	—
	RY-3	0.077	—	0.077	—	—	—	—	—	—
	RY-4	—	0.089	—	—	—	—	—	—	—
追加時間+追加後攪拌時間		1 + 1						1. 5 + 3		
重合率(%)		99	99	99	99	99	99	99	99	99
揮発性シロキサン含有量		2.5%	2.5%	3.0%	11%	11%	10%	10%	10%	10%
粒子径 (μm)		0.28	0.28	0.28	0.2	0.2	0.18	0.18	0.25	0.25
ゲラフト共重合体No.		SG-7	SG-8	SG-9	—	—	—	—	SG-10	SG-11

[0060] [表3]

		実施例								
		13	14	15	16	17	18	19	20	21
熱可塑性樹脂(部)	PC	100	100	100	100	100	100	100	100	100
グラフト共重合体 (部)	SG-1	3	—	—	—	—	—	—	—	—
	SG-1-1	—	—	—	—	—	—	3	—	—
	SG-1-2	—	—	—	—	—	—	—	3	—
	SG-1-3	—	—	—	—	—	—	—	—	3
	SG-2	—	3	—	—	—	—	—	—	—
	SG-3	—	—	3	—	—	—	—	—	—
	SG-4	—	—	—	3	—	—	—	—	—
	SG-5	—	—	—	—	3	—	—	—	—
	SG-6	—	—	—	—	—	3	—	—	—
滴下防止剤(部)	PTFE	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
成型体外観		—	—	—	—	—	—	○	○	○
難燃性 1/20inc厚成型体	総燃焼秒数(秒)	69	58	80	116	60	124	100	69	92
	ドリップの有無	無	無	無	無	無	無	無	無	無
	判定	V-1	V-1	V-1	V-1	V-1	V-1	V-1	V-1	V-1
耐衝撃性 1/8incIZOD強度	0℃ (kJ/m ²)	52	45	34	63	54	41	37	35	35
		実施例			比較例					
		22	23	24	7	8	9			
熱可塑性樹脂(部)	PC	100	100	100	100	100	100			
グラフト共重合体 (部)	SG-7	3	—	—	—	—	—			
	SG-8	—	3	—	—	—	—			
	SG-9	—	—	3	—	—	—			
	SG-10	—	—	—	—	3	—			
	SG-11	—	—	—	—	—	3			
滴下防止剤(部)	PTFE	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5			
成型体外観		—	—	—	—	○	○			
難燃性 1/20inc厚成型体	総燃焼秒数(秒)	150	176	168	190	136	144			
	ドリップの有無	無	無	無	有	無	有			
	判定	V-1	V-1	Not-V	Not-V	V-1	V-1			
耐衝撃性 1/8incIZOD強度	0℃ (kJ/m ²)	30	30	36	12	25	20			

産業上の利用可能性

[0061] 本発明の難燃性樹脂組成物から得られる成形品の用途としては、特に限定されないが、たとえば、デスクトップ型コンピューター、ノート型コンピューター、タワー型コンピューター、サーバー型コンピューター、プリンター、コピー機などの特に部品やハウジング等の難燃性が必要となる用途があげられる。

請求の範囲

- [1] 水酸基、アミノ基、加水分解性基から選択される末端基を有する直鎖状または分岐鎖状シロキサンを乳化重合することにより得られるラテックス状態のポリオルガノシロキサン(A) 30〜95重量部の存在下に、重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性単量体(B) 100〜50重量%、および、その他の共重合可能な単量体(C) 0〜50重量%からなるビニル系単量体(D) 0〜10重量部を重合し、さらにビニル系単量体(E) 5〜70重量部((A)、(D)、(E)合わせて100重量部)を重合してえられるポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体。
- [2] ビニル系単量体(D)が0.1〜10重量部である請求項1記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体。
- [3] (D)および／または(E)の重合時に、水に対する溶解性が0.5g/100g(20℃)以上であるラジカル開始剤(F)を用いることを特徴とする請求項1または2記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体。
- [4] ビニル系単量体(E)が、芳香族ビニル系単量体、シアン化ビニル系単量体、(メタ)アクリル酸エステル系単量体、および、カルボキシル基含有ビニル系単量体よりなる群から選ばれた少なくとも1種の単量体である請求項1から3いずれかに記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体。
- [5] 請求項1〜4いずれかに記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体からなる難燃剤。
- [6] 熱可塑性樹脂100重量部に対して請求項5記載の難燃剤0.1〜20重量部を配合してなる樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002290

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C08F285/00, C08L101/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08F285/00, C08L101/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-17029 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 18 January, 2000 (18.01.00), Claims; Par. Nos. [0021] to [0023] (Family: none)	1-6
X Y	JP 2000-17136 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 18 January, 2000 (18.01.00), Claims; Par. Nos. [0021] to [0023] (Family: none)	1-4, 6 5
X Y	JP 11-199642 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 27 July, 1999 (27.07.99), Claims; Par. Nos. [0031] to [0033] (Family: none)	1-4, 6 5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 May, 2005 (17.05.05)

Date of mailing of the international search report
31 May, 2005 (31.05.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002290

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 11-100481 A (Kaneka Corp.), 13 April, 1999 (13.04.99), Full text & WO 99/06457 A1 & EP 943635 A1 & US 6153694 B1	1-4, 6 5
Y	JP 2002-348453 A (Kaneka Corp.), 04 December, 2002 (04.12.02), Full text (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. ⁷ C08F285/00, C08L101/00																			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. ⁷ C08F285/00, C08L101/00																			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table style="width:100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 30%;">日本国実用新案公報</td> <td style="width: 30%;">1922-1996年</td> <td style="width: 30%;"></td> <td style="width: 10%;"></td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2005年</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2005年</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2005年</td> <td></td> <td></td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年			日本国公開実用新案公報	1971-2005年			日本国実用新案登録公報	1996-2005年			日本国登録実用新案公報	1994-2005年		
日本国実用新案公報	1922-1996年																		
日本国公開実用新案公報	1971-2005年																		
日本国実用新案登録公報	1996-2005年																		
日本国登録実用新案公報	1994-2005年																		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）																			
C. 関連すると認められる文献																			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号																	
X	JP 2000-17029 A（三菱レイヨン株式会社）2000.01.18, 特許請求の範囲, 【0021】-【0023】 （ファミリーなし）	1-6																	
X Y	JP 2000-17136 A（三菱レイヨン株式会社）2000.01.18, 特許請求の範囲, 【0021】-【0023】 （ファミリーなし）	1-4, 6 5																	
X	JP 11-199642 A（三菱レイヨン株式会社）1999.07.	1-4, 6																	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。																			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献																			
国際調査を完了した日 17.05.2005		国際調査報告の発送日 31.5.2005																	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/JP） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 橋本 栄和 電話番号 03-3581-1101 内線 3457																	

様式 PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (2004年1月)